

[First Hit](#)[Previous Doc](#)[Next Doc](#)[Go to Doc#](#)

Generate Collection

Print

L1: Entry 1 of 2

File: JPAB

Jun 14, 1980

PUB-NO: JP355079441A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 55079441 A

TITLE: REVERSE PHOTOCHROMIC TYPE RECORDING MATERIAL

PUBN-DATE: June 14, 1980

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

KARASAWA, SHUICHI

KUNIKANE, MAKOTO

MARUYAMA, KATSUJI

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

RICOH CO LTD

APPL-NO: JP53152042

APPL-DATE: December 11, 1978

US-CL-CURRENT: 359/241; 430/339

INT-CL (IPC): G03C 1/733

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain the title recording material colored to a desired color, especially a blue type, by using an electron acceptor and an electron donor in combination.

CONSTITUTION: An aqueous solution or dispersion containing electron acceptive thionines (a) represented by the general formula (R1, R2 R3, R4 are H or CH3, and X is an anion), such as thiazine dyes, Azure C, or methylene blue; electron donative amines (b), a such as triethanolamine or ethylenediaminetetraacetic acid (and their alkali salts); and a binder (c), such as hydroxyethyl cellulose or starch is coated and dried on a substrate, such as paper plastic film to form a photosensitive layer. Component (b) is used preferably more than component (a) by molar basis.

COPYRIGHT: (C)1980,JPO&Japio

[Previous Doc](#)[Next Doc](#)[Go to Doc#](#)

First Hit Previous Doc Next Doc Go to Doc#
End of Result Set

☐ **Generate Collection** **Print**

L1: Entry 2 of 2

File: DWPI

Jun 14, 1980

DERWENT-ACC-NO: 1980-54208C
DERWENT-WEEK: 200391
COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Reverse photochromic-type recording material - including photochromic
compsn. contg. electron donating dye, amine and polymeric binder

PATENT-ASSIGNEE:

ASSIGNEE	CODE
RICOH KK	RICO

PRIORITY-DATA: 1978JP-0152042 (December 11, 1978)

Search Selected **Search ALL** **Clear**

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
<input type="checkbox"/> <u>JP 55079441 A</u>	June 14, 1980		000	

INT-CL (IPC): G03C 1/73

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 55079441A
BASIC-ABSTRACT:

A reverse photochromic type recording material comprises a support and a photosensitive layer which comprises reverse photochromic comps., consisting of (a) an electron-accepting substance and (b) an electron-donating substance and binder.

(a) includes, e.g. thiazine dyes (Methylene Blue, Thionine Blue, thioperazine, etc.) copolymer of N-methylol acrylamide and acrylamide, etc. (b) includes amines and derivs., e.g. triethanol amine, N-methylethanol amine, N-aminoethylethanolamine, etc. The binders include polymeric substances which are soluble in water and soluble or dispersible in alcohol; e.g., hydroxy-ethyl cellulose CMC, shellac, etc. The molar ratio of (a) to (b) is >1.

The recording material gives blue colours.

TITLE-TERMS: REVERSE PHOTOCROMIC TYPE RECORD MATERIAL PHOTOCROMIC COMPOSITION
CONTAIN ELECTRON DONATING DYE AMINE POLYMERISE BIND

ADDL-INDEXING-TERMS:

THIAZINE COPOLYMER POLYACRYLAMIDE CMC CARBOXYMETHYL CELLULOSE HYDROXYMETHYL CARBOXY

DERWENT-CLASS: A89 E24 G06 P83

CPI-CODES: A12-L02E; E06-D04; E10-B01D; E10-B03B; G06-A06; G06-F; G06-F05;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 *01*

Fragmentation Code

K0 H1 M282 M283 M210 M211 M212 M213 M214 M231
M240 M270 M311 M312 M313 M314 M332 M321 M320 M342
M380 M391 C116 C316 L570 L710 E800 F553 L730 L750
K350 H142 H143 H182 H183 H202 H203 M511 M520 Q345
M521 M530 M540 M782 R021 R022 R023 R024 R043 R045
M412 M902

Chemical Indexing M3 *02*

Fragmentation Code

H1 H4 M210 M231 M270 M281 M312 M332 M321 M322
M323 M280 M342 M380 M391 M392 M393 H181 H182 H183
H401 H481 H482 H483 H484 M620 H403 M510 H8 M520
Q345 M530 M540 M782 R021 R022 R023 R024 R043 R045
M416 M902

Chemical Indexing M3 *03*

Fragmentation Code

C116 C316 D000 D011 D012 D013 D014 D015 D016 D021
D022 D023 D024 D025 D026 D030 E800 F000 F010 F011
F012 F013 F014 F015 F016 F017 F018 F553 H1 H100
H101 H102 H103 H142 H143 H182 H183 H202 H203 K0
K350 K353 L570 L640 L710 L730 L750 L970 M210 M211
M212 M213 M214 M231 M240 M270 M282 M283 M311 M312
M313 M314 M320 M321 M332 M342 M380 M391 M412 M511
M520 M521 M530 M540 M782 M903 Q344 Q345 R021 R022
R023 R024 R043 R045

Chemical Indexing M3 *04*

Fragmentation Code

H1 H100 H101 H102 H103 H181 H182 H183 H4 H401
H402 H403 H404 H481 H482 H483 H484 H8 M210 M231
M270 M280 M281 M312 M321 M322 M323 M332 M342 M380
M391 M392 M393 M416 M510 M520 M530 M540 M620 M782
M903 Q344 Q345 R021 R022 R023 R024 R043 R045

POLYMER-MULTIPUNCH-CODES-AND-KEY-SERIALS:

Key Serials: 0231 0621 0642 1981 1985 2509 2575 2682 2718 2806

Multipunch Codes: 011 034 04- 074 076 079 086 231 240 252 255 27& 398 477 532 537
57- 609 658

[Previous Doc](#)

[Next Doc](#)

[Go to Doc#](#)

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭55—79441

⑬ Int. Cl.³
G 03 C 1/733

識別記号

庁内整理番号
6791—2H

⑭ 公開 昭和55年(1980)6月14日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑮ 逆ホトクロミック型記録材料

⑯ 特 願 昭53—152042
⑰ 出 願 昭53(1978)12月11日
⑱ 発 明 者 唐沢修一
東京都大田区中馬込1丁目3番
6号株式会社リコー内
⑲ 発 明 者 国兼眞
東京都大田区中馬込1丁目3番

6号株式会社リコー内
⑳ 発 明 者 丸山勝次
東京都大田区中馬込1丁目3番
6号株式会社リコー内
㉑ 出 願 人 株式会社リコー
東京都大田区中馬込1丁目3番
6号
㉒ 代 理 人 弁理士 月村茂 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

逆ホトクロミック型記録材料

2. 特許請求の範囲

1. 支持体上に電子受容性物質及び電子供与性物質からなる逆ホトクロミック組成物と結着剤とを主成分とする感光層を設けた逆ホトクロミック型記録材料。

3. 発明の詳細な説明

本発明は露光により消色する逆ホトクロミック型記録材料に関する。

シアソ複写、電子写真等の複写方法で得られるコピーは半永久的に保存が可能である。従つて従来の複写方法ではコピーから再コピーが行なえるので、書類の秘密漏洩防止が問題となる。このような問題を解消するものとして可逆性記録材料(繰返し使用可能な記録材料)が近年脚光を浴びて来た。この種の記録材料は繰返し使用可能なので、省資源化及び経済性の点でも従来の複写材料に比べて有利である。

一般に使用される可逆性記録材料は主として露光により発色するスピロピラン系のホトクロミック型記録材料であるが、この記録材料においては使用原稿はネガであり、記録はポジ型、即ちネガ—ポジ型なので、原稿が限定される。一方、原稿がネガ型に限定されない可逆性記録材料も知られている。この記録材料は露光により消色するタイプのいわゆる逆ホトクロミック型記録材料であつて、逆ホトクロミック材としてベンゾスピランの特殊なジニトロ体を使用されている。しかしこの逆ホトクロミック材は色に限定があり、ピンク又は赤紫色が主であつて記録材料用としては不適當である。

本発明の第一の目的は電子受容性物質と電子供与性物質とを組合せ使用することにより所望の色、特にブルー系に着色した、記録材料として適した逆ホトクロミック型記録材料を提供することである。

本発明の第二の目的は記録材料を可逆性にすることにより、書類の秘密漏洩を防止すると共

に省資源化及び経済性を高めた記録材料を提供することである。

本発明の第三の目的は記録材料を逆ホトクロミクタイプにすることにより、原稿によつて限定を受けない可逆性記録材料を提供することである。

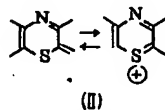
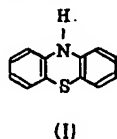
即ち本発明の逆ホトクロミク型記録材料は支持体上に電子受容性物質及び電子供与性物質からなる逆ホトクロミク組成物と結着剤とを主成分とする感光層を設けたことを特徴とするものである。

本発明の記録材料は従来の逆ホトクロミク型記録材料と同様、着色感光層面に画像状に可視光を露光することによつて原稿の非画像部分に対応して無色又は淡色の消色化が起り、結果として原稿に対応したポジ画像を形成する。非画像部の消色画像は可視光又は極度下に自然放置するか、或いは加熱又は加湿すると元の色に戻る。この消色発色原理は電子受容体Aと電子供与体Dとが光 $h\nu$ により一時的な光励起体 A^*

- 3 -

チオニン類が用いられる。この系統の化合物の代表例は基本形が $R_1, R_2, R_3, R_4 = H$ のチアジン染料であり、メチル基数が1のものはアズールC、3のものはアズールB、4のものはメチレンブルーで、いずれも使用できる。

これらのチアジン染料は下配のフェノチアジン(II)を構造の母体とし、普通、中央の窒素原子のp-位に発色団としてアミノ基又は置換アミノ基を含み、o-又はp-キノン式で表示される(III)のような化学構造をとるものであり、色相は青を中心として紫から緑に亘り、また色調はきわめて鮮明である。

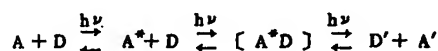


(2重結合の位置は条件により変る。)

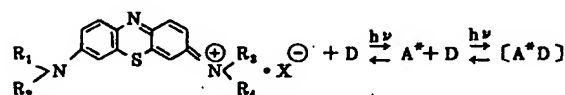
このようなチアジン染料としては前述のメチレンブルー、アズールB等の他、チオニンブルーJ及びチオニン誘導体(例えばN-モノ、N-

- 5 -

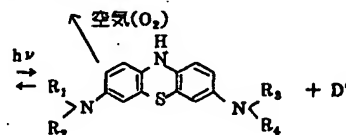
及び光励起錯体 $[A^*D]$ を生じ、これが還元体 D' と酸化体 A' とに分解するというもので、反応は可逆的である。この反応式は次の通りである。



なおA成分としてチオニン類(但し式中 R_1, R_2, R_3, R_4 はH又は CH_3 、Xは陰イオン)を用いた場合の反応式は次の通りである。



(チオニン類)



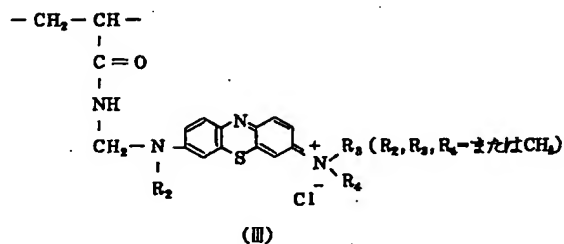
(リウコ体)

本発明においてA成分としては前述のように

- 4 -

ジ、N-トリ-メチルチオニン)、チオペラジン、チオリダジン、チアジナミウム、メチルサルフェート等がある。

また下配Ⅲ式のようなポリマー型A成分も使用することができる。

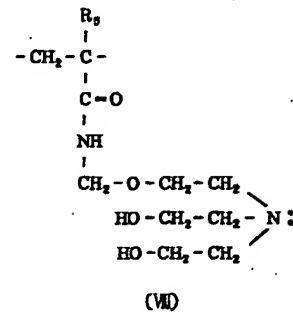
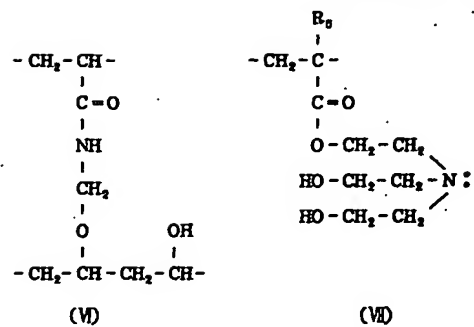
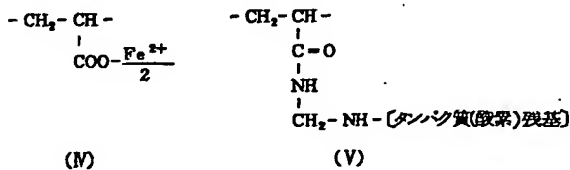


このA成分ⅢはN-メチロールアクリルアミドとアクリルアミド等の共重合体、あるいはポリビニルアルコール(PVA、D成分として働く)に対するN-メチロールアクリルアミドのグラフト共重合体の形をとり、このN-メチロール基の一部とチオニン類の脱水縮合反応によりビニルポリマー側鎖にチオニン成分を付与する形となる。

- 6 -

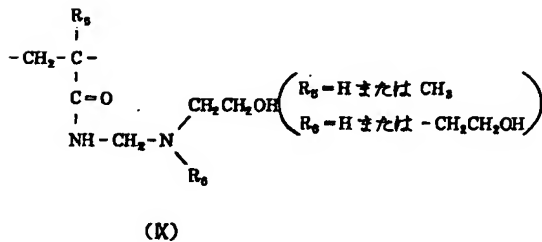
D成分としては次のアミン類及びそのアルカリ塩等が使用される。例えばトリエタノールアミン、モノエタノールアミン、イソプロパノールアミン、ジエタノールアミン、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、2-(2-アミノエトキシ)エタノール、N-メチルエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ヘキシルアミン、シクロヘキシルアミン、ベンジルアミン、N-アミノエチルエタノールアミン、エチレンジアミンテトラ酢酸(EDTA)及びそのアルカリ塩(例えばジアンモニウム塩、ジナトリウム塩等)が挙げられる。

またポリマー型のD成分として下記式



- 7 -

- 8 -



のものも使用することができる。

このD成分については、NはFe(II)のポリマー中への導入、Vはババイン、ウレアーゼ、グルコースオキシダーゼ等の酵素、あるいはアルブミン、ゼラチン等の水溶性タンパク質のホルムアルデヒド系メチレン結合によるアクリルアミドポリマー成分との結合、VIはPVAとメチロールアクリルアミドポリマーとの酸性脱水による結合、VII、VIIIおよびKはエタノールアミン系の高分子化である。

なおこれらポリマー型A、D両成分は同一ポリマー分子、または異なるポリマー分子の側鎖として存在するようにしてもよい。

結着剤としては水溶性、アルコール可溶性又は分散性の高分子物質、例えばヒドロキシエチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、澱粉、ポリビニルアルコール、アクリルアミド系ポリマー、水溶性蛋白質(例えばカゼイン)、シエラック、或いはO/W型高分子ラテックス等が挙げられる。

本発明の記録材料を作るには紙、プラスチックフィルム、ガラス板、布等の支持体上に以上の3成分を含む水溶液又は分散液を塗布乾燥して感光層を形成すればよい。なお感光層には更にジブチルフタレートのような可塑剤や、硫酸第一錫、塩化第一クロム、塩化第一鉄、硝酸第一鉄等の錫、クロム又は鉄の第一塩及びそれらの混合物等の光反応促進剤を添加することができる。

A成分及びD成分の使用量は通常はD成分のモル比がA成分のモル比よりも大であることがよく、また結着剤の使用量はA成分との逆ホトクロミック性組成物1重量部当り0.5~2.0重

量部程度が適当である。

以下に実施例を示す。

実施例 1

チオニン色素(C.I. 52000)	0.3g
PVA	30g
トリエタノールアミン	3g
水	300g

よりなる溶液をポリエステルフィルム上に塗布し、熱風乾燥して青色の感光層を設けた。

得られた記録材料の感光層面に銀塩のポジフィルムを密着させ、13cmの距離を置いて500Wのタングステンランプから約10秒間露光したところ、露光部は完全に白色化してコントラストの高い画像(濃度1.1)が記録された。この記録物を60%RH下で約30分間放置すると、元の全面青色の状態に戻った。この操作を10回繰返したが、同様な可逆性を示した。

- 11 -

以下実施例2と同じ方法で露光したところ、濃度0.8の画像が得られた。またこの画像を30%RH下に80分間放置したところ、元の感光層濃度の50%に回復し、更に時間の経過と共に完全に元の濃度に回復した。この記録材料の可逆性については実施例1と同様に良好であった。

実施例 2

アズール B	0.1g
トリエタノールアミン	1g
PVA	10g
水	100g

をトレーシングペーパーに塗布し熱風乾燥して暗緑色の記録材料を作成した。次にタングステンランプと原稿との距離を30cmとした他は同じ方法でこの記録材料を露光して、濃度0.8の画像を記録した。この記録物を30%RH下で100分間放置したところ、元の感光層の着色濃度の50%迄回復し、更に時間の経過と共に完全に回復した。この記録材料の可逆性については実施例1と同様に良好であった。

実施例 3

メチレンブルー	0.1g
トリエタノールアミン	1g
PVA	10g
水	100g

を実施例1と同様に用いて記録材料を作成した。

- 12 -

特許出願人 株式会社 リ コ ー

代理人 弁理士 月 村



1名